

DEUTSCHES PATENTAMT



AUSLEGESCHRIFT 1 046 011

H 27899 IVb/12o

ANMELDETAG: 20. AUGUST 1956

BEKANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 11. DEZEMBER 1958

1

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von α,β -ungesättigten Aldehyden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein in 3,3-Stellung durch Kohlenwasserstoffreste, welche Sauerstoff enthalten und/oder miteinander verbunden sein können, disubstituiertes Allylhalogenid mit einem Alkalisalz einer Nitronsäure behandelt.

In der Literatur sind bereits einige Verfahren beschrieben, nach denen es gelingt, Halogenverbindungen in Nitronverbindungen überzuführen und diese zu Aldehyden zu spalten. So werden z. B. nach F. Kröhnke (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. VII, Teil 1 [1954], S. 200 bis 204) primäre Halogenverbindungen mit Pyridin behandelt und die erhaltenen quartären Pyridiniumverbindungen mit Nitrosoverbindungen (z. B. p-Nitrosodimethylanilin) umgesetzt. Die dabei gebildeten Nitrone lassen sich nun leicht durch Säuren in Aldehyde und Hydroxylaminderivate spalten. Aus der obenerwähnten Literaturstelle ist ferner bekannt, daß Alkylhalogenide durch Umsetzen mit Phenylhydroxylamin in wasser- oder alkoholhaltigem Pyridin und anschließende Oxydation mit Kaliumpermanganat in Nitrone umgewandelt werden können, wobei sich letztere quantitativ in Aldehyd und Phenylhydroxylamin spalten lassen.

Wie derselben Literaturstelle zu entnehmen ist, können Benzylhalogenide direkt durch Umsetzen mit den Natriumsalzen der Nitroparaffine in Aldehyde und Ketone übergeführt werden. Währenddem diese Reaktionsfolge in der aromatischen Chemie eine einfache Darstellung von Aldehyden gestattet, führten bisherige Versuche bei primären Alkylhalogeniden (H. B. Hass und M. L. Bender, J. Am. Chem. Soc., Bd. 71 [1949], S. 1767) nicht zum Erfolg. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde nun überraschend ein Verfahren gefunden, welches gestattet, in 3,3-Stellung disubstituierte Allylhalogenide auf einfachem Weg über intermediär gebildete Nitronester in Aldehyde überzuführen.

Als Allylhalogenide lassen sich die Chloride, Bromide oder Jodide verwenden. Als Nitronsäure geeignet sind primäre oder sekundäre Nitroverbindungen, die befähigt sind, in die Aci-Form überzugehen. Zweckmäßig verwendet man ein Alkalisalz, wie das Natrium- oder Kaliumsalz, einer niederaliphatischen Nitronsäure, wie beispielsweise der Methan-, Äthan-, Propan-1- oder Propan-2-nitronsäure, das man z. B. aus der Nitroverbindung und einem Alkalihydroxyd oder -alkoholat herstellen kann. Man kann die Reaktion in Gegenwart von wasserfreien oder wässrigen Verdünnungsmitteln ausführen, beispielsweise eines ein- oder mehrwertigen Alkoholes, wie Äthanol, Isopropanol, tert.-Butanol, Mono- und Diäthylenglycol, eines wasserlöslichen Äthers, wie Diäthylenglycoläthylbutyläther, Dioxan oder Tetra-

Verfahren zur Herstellung
von α,β -ungesättigten Aldehyden

Anmelder:

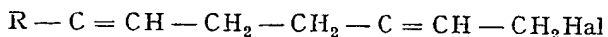
F. Hoffmann-La Roche & Co.
Aktiengesellschaft, Basel (Schweiz)Vertreter: Dr. G. Schmitt, Rechtsanwalt,
Lörrach (Bad.), Friedrichstr. 3Beanspruchte Priorität:
Schweiz vom 2. September 1955Dr. Marc Montavon, Basel,
und Dr. Gabriel Saucy, Neue Welt,
Münchenstein (Schweiz),
sind als Erfinder genannt worden

2

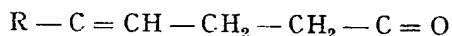
hydrofuran, eines Dialkylamides, wie Dimethylformamid, eines Acetales, wie Methylal, eines Ketones, wie Aceton, Acetonitril, usw. Vorzugsweise verrührt man die Reaktionskomponenten im Verdünnungsmittel bei einer Temperatur zwischen -10 und 80°C . In einer geeigneten Ausführungsform der Erfindung löst man die Nitroverbindung, z. B. 2-Nitropropan, in wässriger Natron- oder Kalilauge, gibt die so erhaltene Lösung des Natrium- bzw. Kaliumsalzes der Nitronsäure zum Allylhalogenid in Gegenwart des Verdünnungsmittels, z. B. Dimethylformamid, Isopropanol oder Aceton, und verrührt die Mischung bei 0 bis 50°C . In einer anderen geeigneten Ausführungsform der Erfindung gibt man der Nitroverbindung eine Lösung eines Alkalialkoholats, wie Kalium-tert.butylat in tert. Butanol, zu und verrührt die erhaltene Lösung bzw. Suspension des Alkalisalzes der Nitronsäure mit dem Allylhalogenid bei 0 bis 50°C . Man kann auch die Nitroverbindung in eine Suspension von feinverteilter wasserfreier Kaliumhydroxyd in einem Acetal oder Äther, wie Methylal oder Diäthylenglycoläthylbutyläther, eintragen und die erhaltene Mischung mit dem Allylhalogenid bei Raumtemperatur rühren. Je nach eingesetztem Alkalisalz und verwendetem Verdünnungsmittel erhält man eine homogene Reaktions-

lösung oder ein Reaktionsgemisch, das sich in zwei Schichten trennt. In letzterem Fall ist es zweckmäßig, durch intensives Rühren eine innige Mischung beider Phasen zu bewirken.

Eine besonders geeignete Ausführungsform der Erfindung besteht darin, daß man ein disubstituiertes Allylhalogenid der allgemeinen Formel



in welcher die 6,7ständige Doppelbindung abgesättigt sein kann und in welcher R einen Phenylrest oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und R' eine Methylgruppe darstellt, oder in welcher R und R' zusammen einen Pentamethylenrest bilden können, als Ausgangsmaterial verwendet. Man erhält dabei wertvolle Riechstoffe, z. B. 3,7-Dimethyl-octadien-(2,6)-al-(1) aus 1-Halogen-3,7-dimethyl-octadien-(2,6). Die als Ausgangsmaterialien benötigten Allylhalogenide können beispielsweise aus den entsprechenden Allylalkoholen durch Halogenierung mittels Phosphortrihalogenid in einem inerten Lösungsmittel, oder aus den entsprechenden Ketonen der allgemeinen Formel



in welcher die 5,6ständige Doppelbindung abgesättigt sein kann und R und R' die gleiche Bedeutung wie oben besitzen, gewonnen werden, z. B. indem man diese Ketone in flüssigem Ammoniak mit Alkaliacetylid kondensiert, das gebildete Acetylenearbinol in Petroläther mittels eines mit Blei desaktivierten Palladium-Calciumcarbonat-Katalysators nach Lindlar (Helv. Chim. Acta, 35, S. 446 [1952]) an der Dreifachbindung partiell hydriert und das erhaltene Äthylencarbinol mit Phosphortrihalogenid oder mit Halogenwasserstoffsäure in einem inerten Lösungsmittel bei 0 bis 20°C halogeniert. Diese Ketone können ihrerseits durch Anlagerung von Acetylen an Ketone der allgemeinen Formel $R - CO - R'$, Partialhydrierung der gebildeten Acetylenearbinole an der Dreifachbindung, Halogenierung unter Allylumlagerung, Kondensation mit Acetessigester und Ketonspaltung der gebildeten substituierten Acetessigester hergestellt werden (Patentanmeldung H 24851 IV 4/12 o.).

Eine andere, besonders geeignete Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man ein 2-Cyclohexylden-äthylhalogenid, bei welchem der Cyclohexyldenring zusätzliche Doppelbindungen tragen und/oder durch Alkyl-, Alkoxy-, Acyloxy-, Oxo- oder ketalisierte Oxo-Gruppen substituiert sein kann, als Ausgangsmaterial verwendet. Man erhält dabei Riechstoffe oder Riechstoffkomponenten, die zudem wichtige Zwischenprodukte für die Synthese von Vitamin A, von β -Carotin und von Carotinoiden darstellen. So erhält man beispielsweise aus (2,6,6-Trimethyl-cyclohexylden)-äthylhalogenid den (2,6,6-Trimethyl-cyclohexylden)-acetaldehyd, aus (2,6,6-Trimethyl-4-acetoxy-cyclohexylden)-äthylbromid den (2,6,6-Trimethyl-4-acetoxy-cyclohexylden)-acetaldehyd usw. Die als Ausgangsmaterialien benötigten 2-Cyclohexylden-äthylhalogenide können aus den entsprechenden Cyclohexanonen durch Kondensation mit Alkaliacetylid in flüssigem Ammoniak, Partialhydrierung der gebildeten Acetylenearbinole mit Lindlar-Katalysator (Helv. Chim. Acta 35, S. 446 [1952])

und Halogenierung der erhaltenen Äthylencarbinole mit Phosphortrihalogenid oder Halogenwasserstoffsäure in einem inerten Lösungsmittel bei 30 bis 60°C, hergestellt werden.

Beispiel 1

3,7-Dimethyl-octadien-(2,6)-al-(1)

10 g 2-Nitropropan werden zu 6,9 g 85%igem Kaliumhydroxyd in 7 ccm Wasser und 30 ccm tert. Butanol allmählich unter Rühren und Kühlen bei 10 bis 20°C zugegeben. Der erhaltenen Lösung setzt man eine Lösung von 21,7 g 1-Brom-3,7-dimethyl-octadien-(2,6) in 60 ccm tert. Butanol rasch zu und rührt die Mischung unter zeitweiligem Kühlen einige Stunden bei 25°C, wobei sich Kaliumbromid abscheidet. Man gibt dann 200 ccm Wasser zu und extrahiert mit Petroläther. Man wäscht die Petrolätherlösung mit kalter 1 n-Natronlauge und mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert das Lösungsmittel ab. Man erhält 15,2 g 3,7-Dimethyl-octadien-(2,6)-al-(1) mit einem Absorptionsmaximum im Ultraviolettspektrum bei 232 m μ (in Petroläther). Durch Destillation im Vakuum kann das Produkt farblos erhalten werden. $Kp_{14} = 102$ bis $104^\circ C$; $n_D^{20} = 1,482$.

Beispiel 2

3,7-Dimethyl-octadien-(2,6)-al-(1)

Man löst 13,8 g Kaliumhydroxyd in 22 ccm Wasser, verdünnt die Lösung mit 140 ccm Isopropanol und gibt der Mischung allmählich 19,6 g 2-Nitropropan unter Rühren bei 20°C zu. Man rührt weitere 5 Minuten und fügt 43,4 g 1-Brom-3,7-dimethyl-octadien-(2,6) auf einmal zu. Durch leichtes Kühlen wird die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 40 bis 45°C gehalten. Wenn die exotherme Reaktion nachgelassen hat, erwärmt man das Reaktionsgemisch noch 20 Minuten bei 45°C. Man kühlt dann auf 20°C ab, verdünnt mit Wasser und extrahiert mit Petroläther. Man wäscht die Petrolätherlösung mit 1 n-Natronlauge und mit 1%iger Natriumbicarbonatlösung, trocknet mit Natriumsulfat und dampft das Lösungsmittel ab. Man erhält 29 g 3,7-Dimethyl-octadien-(2,6)-al-(1).

Beispiel 3

3,7-Dimethyl-octadien-(2,6)-al-(1)

Man gibt 10 g 2-Nitropropan allmählich unter Rühren und Kühlen bei 15 bis 25°C zu 5,6 g 85%igem Natriumhydroxyd, 10 ccm Wasser und 30 ccm Dimethylformamid und setzt der Mischung anschließend eine Lösung von 21,7 g 1-Brom-3,7-dimethyl-octadien-(2,6) in 90 ccm Dimethylformamid zu. Das Reaktionsgemisch wird während 15 Stunden bei 25 bis 30°C gerührt und wie im Beispiel 1 aufgearbeitet. Man erhält 14,3 g 3,7-Dimethyl-octadien-(2,6)-al-(1).

Beispiel 4

3,7-Dimethyl-octadien-(2,6)-al-(1)

Man trägt 10 g 2-Nitropropan unter Rühren bei 25°C allmählich in eine Mischung von 2,8 g 85%igem Lithiumhydroxyd, 10 ccm Wasser und 30 ccm Dimethylformamid ein und rührt das Gemisch während 30 Minuten weiter. Hierauf gibt man eine Lösung von 21,7 g 1-Brom-3,7-dimethyl-octadien-(2,6) in 90 ccm Dimethylformamid zu, rührt die Mischung während 15 Stunden bei 25 bis 30°C und arbeitet das Reaktionsgemisch wie im Beispiel 1 auf. Man erhält 14,6 g 3,7-Dimethyl-octadien-(2,6)-al-(1).

Beispiel 5

3,7-Dimethyl-octadien-(2,6)-al-(1)

In der im Beispiel 1 beschriebenen Weise wird eine Lösung von 17,3 g 1-Chlor-3,7-dimethyl-octadien-(2,6)



in 60 ccm Dimethylformamid mit einer Lösung von 10 g 2-Nitropropan und 6,9 g 85%igem Kaliumhydroxyd in 7 ccm Wasser und 30 ccm Dimethylformamid umgesetzt und das Reaktionsgemisch aufgearbeitet. Man erhält 14 g 3,7-Dimethyl-octadien-(2,6)-al-(1).

Beispiel 6

3,7-Dimethyl-octadien-(2,6)-al-(1)

1,3 g 85%iges Kaliumhydroxyd in 26 ccm Diäthylenglycoläthylbutyläther werden während 1 Stunde unter Rühren bei 150° C erhitzt. Dann kühlt man unter energischem Rühren auf 10° C ab, gibt 2 g 2-Nitropropan zu und rührt die Mischung während 1 Stunde bei 20° C. Hierauf fügt man 4,4 g 1-Brom-3,7-dimethyl-octadien-(2,6) zu und rührt die Mischung während 15 Stunden bei 25 bis 30° C. Dann verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 80 ccm Wasser und arbeitet es wie im Beispiel 1 auf. Man erhält 3,1 g 3,7-Dimethyl-octadien-(2,6)-al-(1).

Beispiel 7

3,7-Dimethyl-nonadien-(2,6)-al-(1)

10 g 2-Nitropropan werden in eine Lösung von 3,9 g Kalium in 100 ccm tert. Butanol allmählich unter Rühren und Kühlen eingetragen. Man setzt der erhaltenen Mischung rasch 23,1 g 1-Brom-3,7-dimethyl-nonadien-(2,6) zu und rührt sie während 20 Stunden bei 25° C. Hierauf gießt man die Reaktionsmischung auf 200 ccm Eis — Wasser und extrahiert mit Petroläther. Man wäscht die Petrolätherlösung mit verdünnter Natronlauge und mit Wasser, trocknet sie mit Natriumsulfat und dampft das Lösungsmittel ab. Man erhält 16,6 g 3,7-Dimethyl-nonadien-(2,6)-al-(1) mit einem Ultraviolettabsorptionsmaximum bei 232 m μ in Petroläther. Das Produkt kann durch Destillation gereinigt werden. $Kp_{0,15} = 70^{\circ}C$; $n_D^{25} = 1,483$. Dieser Aldehyd besitzt einen feinen, an Citrusfrüchte erinnernden Geruch.

Beispiel 8

3,7,9-Trimethyl-decadien-(2,6)-al-(1)

10 g 1-Nitropropan werden zu 6,9 g 85%igem Kaliumhydroxyd in 8 ccm Wasser und 30 ccm Dimethylformamid unter Kühlen zugegeben. Die erhaltene Lösung wird dann in eine Mischung von 25,9 g 1-Brom-3,7,9-trimethyl-decadien-(2,6) und 60 ccm Dimethylformamid unter Rühren und Kühlen allmählich eingetragen. Man rührt die Mischung weitere 14 Stunden bei 25 bis 30° C, verdünnt das Reaktionsgemisch mit Wasser und gewinnt das Reaktionsprodukt in der im Beispiel 1 angegebenen Weise. Das 3,7,9-Trimethyl-decadien-(2,6)-al-(1) weist im Ultraviolettpektrum ein Absorptionsmaximum bei 233 m μ (in Petroläther) auf; $Kp_{0,8} = 102^{\circ}C$; $n_D^{25} = 1,480$. Es besitzt einen feinen Geruch und kann in Riechstoffmischungen verwendet werden.

Beispiel 9

3,7,9-Trimethyl-decadien-(2,6)-al-(1)

Durch Umsetzung von 164 g 1-Brom-3,7,9-trimethyl-decadien-(2,6) mit einer Lösung von 44 g Kaliumhydroxyd und 64 ccm 2-Nitropropan in 70 ccm Wasser und 450 ccm Isopropanol und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in der im Beispiel 2 beschriebenen Weise erhält man 129 g rohes 3,7,9-Trimethyl-decadien-(2,6)-al-(1), woraus durch Extraktion mit Bisulfit und Destillation 95 g reines Produkt gewonnen werden können; $n_D^{26} = 1,4776$; Ultraviolettabsorptionsmaximum bei 238 m μ in Alkohol.

Beispiel 10

3,7-Dimethyl-octen-(2)-al-(1)

10 g 2-Nitropropan werden zu einer Mischung von 6,9 g 85%igem Kaliumhydroxyd, 8 ccm Wasser und

30 ccm Acetonitril unter Rühren und Kühlen bei 10 bis 20° C allmählich zugegeben. Man gibt dann eine Lösung von 21,9 g 1-Brom-3,7-dimethyl-octen-(2) in 50 ccm Acetonitril zu und rührt die Mischung intensiv während 6 Stunden bei 25 bis 30° C. Die Reaktionsmischung wird nun wie im Beispiel 1 aufgearbeitet. Man erhält auf diese Weise 15,4 g 3,7-Dimethyl-octen-(2)-al-(1), das durch Destillation gereinigt wird. $Kp_5 = 86$ bis $87^{\circ}C$; $n_D^{25} = 1,462$. Dieser Aldehyd besitzt einen feinen, an Zitronen erinnernden Geruch.

Beispiel 11

3,7,11-Trimethyl-dodecen-(2)-al-(1)

Durch Umsetzung von 900 g 1-Brom-3,7,11-trimethyl-dodecen-(2) mit einer aus 239 g Kaliumhydroxyd, 380 ccm Wasser, 2400 ccm Isopropanol und 346 ccm 2-Nitropropan hergestellten Lösung und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in der im Beispiel 2 beschriebenen Weise erhält man 680 g rohes 3,7,11-Trimethyl-dodecen-(2)-al-(1), das durch Extraktion mit Bisulfit und Destillation gereinigt werden kann. $Kp_{0,05} = 85^{\circ}C$; Ultraviolettabsorptionsmaximum bei 239 m μ in Alkohol; $n_D^{25} = 1,465$.

Beispiel 12

3,7,11-Trimethyl-dodecatrien-(2,6,10)-al-(1)

Man rührt eine Mischung von 2,45 g Kaliumhydroxyd, 30 ccm Aceton und 3,5 g 2-Nitropropan, bis die Reaktion beendet ist, gibt sodann 10 g 1-Brom-3,7,11-trimethyl-dodecatrien-(2,6,10) zu und rührt die Mischung während 1 Stunde bei 40° C. Man verdünnt das Reaktionsgemisch mit Wasser, extrahiert mit Petroläther, wäscht die Petrolätherlösung mit verdünnter Natronlauge, trocknet mit Natriumsulfat und dampft das Lösungsmittel ab. Man erhält 8,3 g 3,7,11-Trimethyl-dodecatrien-(2,6,10)-al-(1), das durch Chromatographie und Destillation gereinigt werden kann; $n_D^{25} = 1,4985$; Ultraviolettabsorptionsmaximum bei 231 m μ in Petroläther.

Beispiel 13

(2,6,6-Trimethyl-cyclohexylen)-acetaldehyd

Durch Umsetzung von 37,6 g (2,6,6-Trimethyl-cyclohexylen)-äthylbromid in 100 ccm Dimethylformamid mit einer Lösung von 11,3 g Kaliumhydroxyd und 16,2 g 2-Nitropropan in 15 ccm Wasser und 50 ccm Dimethylformamid und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in der im Beispiel 8 beschriebenen Weise erhält man 25 g rohen (2,6,6-Trimethyl-cyclohexylen)-acetaldehyd mit einem Ultraviolettabsorptionsmaximum bei 236,5 m μ in Petroläther. Das Produkt kann durch Destillation und Chromatographie gereinigt werden. Das Phenylsemicarbazon dieses Aldehyds schmilzt bei 130° C und besitzt Ultraviolettabsorptionsmaxima bei 241 und 284,5 m μ in Petroläther.

Das Ausgangsmaterial wird aus 2,6,6-Trimethyl-cyclohexanon hergestellt. In eine Lösung von 1,4 g Lithium in 700 ccm flüssigem Ammoniak wird Acetylen eingeleitet, bis das Lithium vollständig umgesetzt ist. Man setzt 24,5 g 2,6,6-Trimethyl-cyclohexanon zu und rührt die Mischung während 25 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluß. Nach Zugabe von 20 g Ammoniumchlorid wird das Ammoniak verdampft. Man nimmt den Rückstand in Äther auf, wäscht die Lösung mit Wasser, trocknet sie mit Natriumsulfat, dampft den Äther ab und destilliert den Rückstand ab. Man erhält 28 g 2,6,6-Trimethyl-1-äthynyl-cyclohexanol vom $Kp_{10} = 81$ bis $83^{\circ}C$. Man löst das Produkt in 150 ccm Petroläther, gibt der Lösung 0,3 ccm Chinolin und 3 g Lindlar-Katalysator (Helv. Chim. Acta, 35, S. 446 [1952]) zu und hydriert die Mischung, bis 1 Mol Wasserstoff absorbiert ist. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird das Lösungsmittel abgedampft. Man

erhält 28,3 g rohes 2,6,6-Trimethyl-1-vinyl-cyclohexanol, das ohne Reinigung weiter umgesetzt wird. Man löst es in 60 ccm trockenem Benzol, setzt der Lösung eine Lösung von 16,7 g Phosphortribromid in 20 ccm Benzol zu und rührt die Mischung während 1 Stunde bei 50 bis 60°C. Man gießt die Reaktionslösung auf Eis, trennt die organische Schicht ab, wäscht sie mit Natriumbicarbonatlösung und mit Wasser, trocknet sie mit Natriumsulfat und dampft das Lösungsmittel ab. Man erhält 37,6 g rohes (2,6,6-Trimethyl-cyclohexyliden)-äthylbromid, das ohne Reinigung verwendet wird.

Beispiel 14

(2,2,6,6-Tetramethyl-cyclohexyliden)-acetaldehyd

Durch Umsetzung von 67,5 g (2,2,6,6-Tetramethyl-cyclohexyliden)-äthylbromid mit einem Gemisch von 16,5 g Kaliumhydroxyd, 7 ccm Wasser, 200 ccm Aceton und 30 g 2-Nitropropan und Aufarbeitung der Reaktionsmischung in der im Beispiel 13 beschriebenen Weise erhält man 57 g (2,2,6,6-Tetramethyl-cyclohexyliden)-acetaldehyd, der durch Destillation gereinigt werden kann. $Kp_{0,14} = 68^\circ C$; $n_D^{25} = 1,502$; Ultraviolettabsorptionsmaximum bei 240 m μ in Petroläther.

Beispiel 15

(2-Isopropyl-5-methyl-cyclohexyliden)-acetaldehyd

Man rührt eine Mischung von 16,5 g Kaliumhydroxyd, 7 ccm Wasser, 200 ccm Aceton und 30 g 2-Nitropropan, bis die Umsetzung beendet ist, gibt sodann 66 g (2-Isopropyl-5-methyl-cyclohexyliden)-äthylbromid zu und rührt die Mischung während 4 Stunden bei 30 bis 35°C und anschließend noch 10 Minuten bei 55°C. Man verdünnt die Reaktionsmischung mit Wasser, extrahiert das Reaktionsprodukt mit Petroläther, wäscht die Petrolätherlösung mit verdünnter Natronlauge und mit Wasser, trocknet sie mit Natriumsulfat und dampft das Lösungsmittel ab. Man erhält 52 g (2-Isopropyl-5-methyl-cyclohexyliden)-acetaldehyd, der durch Destillation gereinigt werden kann. $Kp_{0,1} = 80^\circ C$; $n_D^{25} = 1,495$; Ultraviolettabsorptionsmaximum bei 235 m μ in Petroläther.

Beispiel 16

(2,6,6-Trimethyl-4-acetoxy-cyclohexyliden)-acetaldehyd

1 g 2-Nitropropan wird unter Eiskühlung und Rühren zu 0,66 g 85%igem Kaliumhydroxyd in 0,7 ccm Wasser und 3 ccm Dimethylformamid allmählich zugegeben. Die erhaltene Lösung wird unter Rühren und Kühlen in eine Lösung von 2,9 g (2,6,6-Trimethyl-4-acetoxy-cyclohexyliden)-äthylbromid in 10 ccm Dimethylformamid bei 20 bis 30°C langsam eingetragen. Man rührt noch während 15 Stunden bei Raumtemperatur und arbeitet die Reaktionsmischung wie im Beispiel 1 auf. Man erhält 2,4 g rohen (2,6,6-Trimethyl-4-acetoxy-cyclohexyliden)-acetaldehyd mit einem Ultraviolettabsorptionsmaximum bei 231 m μ in Petroläther. Das Produkt kann durch Chromatographie gereinigt werden. Das Phenylsemicarbazon dieses Aldehyds schmilzt bei 183 bis 185°C und besitzt Ultraviolettabsorptionsmaxima bei 236 und 283 m μ in Petroläther.

Das Ausgangsmaterial kann aus 2,6,6-Trimethyl-cyclohexandion-(1,4) (s. Patent 1016702) folgendermaßen hergestellt werden:

10 g 2,6,6-Trimethyl-cyclohexandion-(1,4) werden in 50 ccm Methanol bei Gegenwart von 1 g Raneynickel bei Raumtemperatur mit Wasserstoff unter Normaldruck geschüttelt, bis 1475 ccm Wasserstoff absorbiert sind. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird die Lösung eingedampft und das erhaltene rohe 2,6,6-Trimethyl-4-hydroxy-cyclohexanon-(1) (10 g) mit 20 g Essigsäureanhydrid während 2 Stunden unter Rückfluß gekocht.

Dann wird die Reaktionslösung auf 50 g Eis gegossen und über Nacht bei Raumtemperatur geschüttelt. Das durch Extraktion mit Petroläther in üblicher Weise gewonnene Rohprodukt wird am Hochvakuum destilliert. Man erhält 11 g 2,6,6-Trimethyl-4-acetoxy-cyclohexanon-(1) in Form eines dickflüssigen Öls mit folgenden Eigenschaften: $Kp_{0,2} = 90$ bis $91^\circ C$; $n_D^{25} = 1,4560$.

20 g 2,6,6-Trimethyl-4-acetoxy-cyclohexanon-(1) werden im Verlaufe von 2 Stunden zu einer Lösung von Lithiumacetylid zugetropft, die aus 0,76 g Lithium in 150 ccm flüssigem Ammoniak in üblicher Weise durch Einleiten von Acetylen hergestellt worden ist. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man die Mischung noch während 15 Stunden, setzt ihr dann vorsichtig 6 g Ammoniumchlorid zu und dampft das Ammoniak ab. Der Rückstand wird mit Äther extrahiert und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels aus Petroläther kristallisiert. Man erhält reines 2,6,6-Trimethyl-1-äthynyl-4-acetoxy-cyclohexanol-(1) in Form von farblosen Kristallen vom Schmp. 145 bis 148°C.

10 g 2,6,6-Trimethyl-1-äthynyl-4-acetoxy-cyclohexanol-(1) werden in einem Gemisch von 50 ccm Essigester und 50 ccm Petroläther nach Zugabe von 0,2 ccm Chinolin bei Gegenwart von 1 g Lindlar-Katalysator unter Normalbedingungen hydriert, bis 1000 ccm Wasserstoff absorbiert sind. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators wird das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand aus Petroläther kristallisiert. Man erhält das 2,6,6-Trimethyl-1-äthenyl-4-acetoxy-cyclohexanol-(1) in Form von weißen Nadeln vom Schmp. 78 bis 80°C.

Zu 22,6 g 2,6,6-Trimethyl-1-äthenyl-4-acetoxy-cyclohexanol-(1) in 100 ccm absolutem Benzol gibt man unter Umrühren und unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit eine Lösung von 10 g Phosphortribromid in 50 ccm absolutem Benzol zu und erwärmt die Mischung während 50 Minuten bei 60°C. Dann wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen und mit Petroläther extrahiert. Das nach dem Waschen des Extraktes und Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene, rohe (2,6,6-Trimethyl-4-acetoxy-cyclohexyliden)-äthylbromid wird ohne Reinigung erfindungsgemäß verarbeitet.

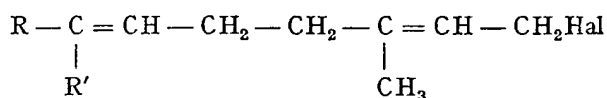
PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von α,β -ungesättigten Aldehyden, dadurch gekennzeichnet, daß man ein in 3,3-Stellung durch Kohlenwasserstoffreste, welche Sauerstoff enthalten und/oder miteinander verbunden sein können, disubstituiertes Allylhalogenid mit einem Alkalisalz einer Nitronsäure behandelt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Alkalisalz einer niederaliphatischen Nitronsäure verwendet wird.

3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das 3,3-disubstituierte Allylhalogenid mit dem Alkalisalz der Nitronsäure bei einer Temperatur zwischen -10 und $80^\circ C$ in einem inerten Lösungsmittel verrührt.

4. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein disubstituiertes Allylhalogenid der allgemeinen Formel



in welcher die 6,7ständige Doppelbindung abgesättigt sein kann und in welcher R einen Phenylrest oder einen Alkylrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und R' eine Methylgruppe darstellt oder in welcher R und R' zu-

sammen einen Pentamethylenrest bilden können, als Ausgangsmaterial verwendet.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein 1-Halogen-3,7-dimethyloctadien-(2,6) als Ausgangsmaterial verwendet.

6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein 2-Cyclohexyldenäthylhalogenid, bei welchem der Cyclohexyldenring zusätzliche Doppelbindungen tragen und/oder durch Alkyl-, Alkoxy-, Acyloxy-, Oxo- oder ketalisierte Oxogruppen substituiert sein kann, als Ausgangsmaterial verwendet.

5

7. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man ein in 4'-Stellung durch eine Acyloxy-, Oxo- oder ketalisierte Oxogruppe substituiertes 2-(2',6',6'-Trimethyl-cyclohexylden)-äthylhalogenid als Ausgangsmaterial verwendet.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Houben-Weyl, »Methoden der organischen Chemie«, Bd. VII, Teil 1 (1954), S. 200 bis 204;

Paul Karrer, Lehrbuch der organischen Chemie, 12. Auflage (1954), S. 140, 141.

